

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/22259 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **B01J 29/40**,
29/89, 29/90, 38/02, 38/14, 38/52

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10490

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2001 (11.09.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 44 798.8 11. September 2000 (11.09.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TELES, Joaquim**,
Henrique [PT/DE]; Reiherstrasse 29 a, 67166 Otterstadt
(DE). **REHFINGER, Alwin** [DE/DE]; Rosenstrasse 10,
67112 Mutterstadt (DE). **BASSLER, Peter** [DE/DE];
Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim (DE). **WEN-**
ZEL, Anne [DE/DE]; Potsdamer Ring 14, 76344 Eggen-
stein-Leopoldshafen (DE). **RIEBER, Norbert** [DE/DE];
Liebfrauenstrasse 1c, 68259 Mannheim (DE). **MÜLLER**,
Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14 a, 67435 Neustadt (DE).
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526
Ladenburg (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING A ZEOLITE CATALYST

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG EINES ZEOLITH-KATALYSATORS

(57) Abstract: The invention relates to a method for regenerating a zeolite catalyst, comprising a thermal treatment of the catalyst in the presence of a gas stream at temperatures above 120 °C, whereby the mass-dependent residence time of the gas stream over the catalyst during the thermal treatment is more than 2 hours.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das eine thermische Behandlung des Katalysators in Gegenwart eines Gasstroms bei Temperaturen oberhalb von 120 °C umfaßt, wobei während der thermischen Behandlung die massenbezogene Verweilzeit des Gasstroms über dem Katalysator mehr als 2 Stunden beträgt.

WO 02/22259 A1

Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators sowie ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Epoxides, in dessen Rahmen die erfindungsgemäße Regenerierung durchgeführt wird.

- 10 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die katalytische Aktivität heterogener Katalysatoren für die Oxidation von organischen Verbindungen in der Flüssigphase, wobei hier insbesondere die Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung unter Verwendung eines Hydroperoxides in Gegenwart eines Zeolith-Katalysators von Bedeutung ist, mit fortschreitender
- 15 Versuchszeit abnimmt und die entsprechenden Katalysatoren dann regeneriert werden müssen.

Demgemäß sind Verfahren zur Regenerierung von Zeolith-Katalysatoren bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu verweisen wir auf die WO 98/55228

20 und den darin zitierten Stand der Technik. Im Rahmen dieses Standes der Technik werden grundsätzlich zwei verschiedene Vorgehensweisen zur Katalysatorregenerierung vorgeschlagen.

1. Sofern der Katalysator in Suspension eingesetzt wird, wird er zunächst vom

25 flüssigen Reaktionsauftrag abgetrennt und in eine für die Regenerierung geeignete Regeneriereinrichtung überführt und dort durch thermische Behandlung in Anwesenheit von Sauerstoff regeneriert;

2. Wird der Katalysator als Festbett eingesetzt, wird die flüssige Phase abgelassen oder abgepumpt und der Katalysator entweder im Reaktor selbst oder

30

in einer von diesem verschiedenen Regeneriereinrichtung durch thermische Behandlung in Abwesenheit von Sauerstoff regeneriert.

In der WO 98/18556 wird ein Verfahren zur Regenerierung eines Titansilikat-
5 Katalysators offenbart, wobei der Katalysator bei einer Temperatur von mindestens 130°C mit einem Gasstrom umspült wird, und zwar dergestalt, daß die massenbezogene Verweilzeit des Gasstroms über dem Katalysator unter 2 Stunden liegt.

10 Darüber hinaus wurde im Stand der Technik bereits mehrfach eine Regenerierung durch Behandlung des Katalysators mit einer Flüssigkeit, die wiederum ein Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxid, ist, bei erhöhter Temperatur beschrieben. Diesbezüglich verweisen wir auf DE-A 195 28 220 sowie die WO 98/18555.

15 Angesichts dieses Stands der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein weiter verbessertes, insbesondere effektiveres Verfahren zur Regenerierung von Zeolith-Katalysatoren bereitzustellen, das sich problemlos in kontinuierliche und integrierte Verfahren zur Herstellung von Epoxiden der hier in Rede stehenden Art integrieren läßt, und das insbesondere ohne lange Abstell- und
20 Ausfallzeiten zur Öffnung oder zum Umschluß der Reaktoren führt. Insbesondere sollte sich dieses Verfahren zur Regenerierung von Zeolith-Katalysatoren eignen, die bei einer Oxidation in Festbettfahrweise eingesetzt werden.

Dabei ist insbesondere zu berücksichtigen, daß bei der Regenerierung eines Festbetts der Druckverlust im Reaktor einen sehr wichtigen Parameter darstellt. Zu
25 hohe Druckverluste können zu einer mechanischen Beschädigung des Katalysators führen.

Diese und weitere Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators gelöst.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das eine thermische Behandlung des Katalysators in Gegenwart eines Gasstroms bei Temperaturen oberhalb von 120°C umfaßt, wobei während der thermischen Behandlung die massenbezogene Verweilzeit des Gasstroms über dem Katalysator mehr als 2 Stunden beträgt.

Der erfindungsgemäß verwendete Begriff „massenbezogene Verweilzeit“ bezeichnet dabei das Verhältnis der Katalysator-Masse (M_{Kat}), dividiert durch den Massenstrom (M_{Gase}) des bei der Regenerierung verwendeten Gases.

10

Die erfindungsgemäße Regenerierung wird dabei so durchgeführt, daß die massenbezogene Verweilzeit des Regeneriergases oberhalb von 2 Stunden, vorzugsweise 3 bis 10 Stunden und besonders bevorzugt 4 bis 6 Stunden beträgt.

15 Dabei wird im allgemeinen so gefahren, daß der Druckverlust über dem Reaktor nicht größer als 4 bar, vorzugsweise nicht größer als 3 bar und insbesondere nicht mehr als 2,5 bar beträgt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können sowohl Katalysatoren in Pulverform, die als Suspension verwendet werden, als auch in einem Festbett gepackt Katalysatoren in Form eines Formkörpers, wie z.B. als Strang oder Extrudat, sowie auf Netze, wie z.B. Edelstahl, Kanthal, oder Packungen kristallisierter Katalysatoren und Schalenkatalysatoren, bestehend aus einem inerten Kern aus SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hochkalziniertem TiO_2 , Steatit und einer aktiven Katalysatorhülle, die ein Zeolith umfaßt, regeneriert werden.

25

Sofern der Katalysator in Suspensionsfahrweise verwendet wurde, muß er zunächst durch einen Abtrennschritt, wie z.B. Filtration oder Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Der so gewonnene, zumindest teilweise deaktivierte pulverförmige Katalysator kann dann der Regenerierung zugeführt werden. Die

während des Regenerierungsverfahrens bei erhöhten Temperaturen durchgeführten Stufen werden bei derartigen pulverförmigen Katalysatoren vorzugsweise in Drehrohröfen durchgeführt. Bei der Regenerierung eines Katalysators, der in Suspensionsfahrweise verwendet wird, ist es besonders bevorzugt, im Rahmen einer
5 Kopplung der Umsetzung in Suspensionsfahrweise und des erfindungsgemäßen Regenerierungsverfahrens kontinuierlich einen Teil des zumindest teilweise deaktivierten Katalysators aus der Umsetzung zu entfernen, extern mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens zu regenerieren und den regenerierten Katalysator wieder in die Umsetzung in Suspensionsfahrweise einzuschleusen.

10

Neben der Regenerierung von Katalysatoren in Pulverform können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatoren als Formkörper, beispielsweise solche, die in einem Festbett gepackt sind, regeneriert werden. Bei der Regenerierung eines im Festbett gepackten Katalysators erfolgt die Regenerierung vorzugsweise in der
15 Umsetzungsvorrichtung selbst, wobei der Katalysator dazu weder aus- noch eingebaut werden muß, so daß er keinerlei zusätzlicher mechanischer Belastung unterliegt. Bei der Regenerierung des Katalysators in der Umsetzungsvorrichtung an sich wird zunächst die Umsetzung unterbrochen, gegebenenfalls vorhandenes Umsetzungsgemisch entfernt, die Regenerierung durchgeführt und anschließend die Um-
20 setzung fortgesetzt.

25

Sowohl bei der Regenerierung von pulverförmigen Katalysatoren als auch bei der Regenerierung von Katalysatoren in verformter Form verläuft die erfindungsgemäße Regenerierung im wesentlichen identisch.
25
Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung in einem Festbettreaktor, insbesondere in einem Rohr- bzw. Rohrbündelreaktor. Dabei beschreiben die Begriffe „Rohrreaktor“ und „Rohrbündelreaktor“ zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren,
30 wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind

in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich beabstandet vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig
5 temperiert werden.

Weiter bevorzugt sind die einzelnen Rohre innerhalb des vorzugsweise verwendeten Rohr- bzw. Rohrbündelreaktors ungefähr 0,5 bis 15 m, weiter bevorzugt 5 bis 15 m, und insbesondere ungefähr 8 bis 12 m lang.

10

Vorzugsweise soll der Katalysator während der Regenerierung im Reaktor verbleiben. Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung auch auf Zeolith-Katalysatoren angewendet werden, die sich in mehreren Reaktoren, die parallel oder seriell oder (jeweils zum Teil) parallel und seriell geschaltet sind,
15 angewendet werden.

Die erfindungsgemäße Regenerierung wird bei Temperaturen oberhalb von 120°C, vorzugsweise oberhalb von 350°C und insbesondere bei 400°C bis 650°C durchgeführt.

20

Bezüglich der verwendeten Regeneriergase gibt es prinzipiell keine Beschränkungen, solange die Regenerierung so geführt werden kann, daß sich der Katalysator im Inneren des Reaktors nicht derart durch zum Beispiel Abbrand der sich auf diesem befindlichen organischen Belägen, erhitzt, daß die Porenstruktur desselben
25 und/oder der Reaktor an sich beschädigt wird. Vorzugsweise wird die Regenerierung so geführt, daß sich innerhalb der Katalysatorschüttung ein Hot-Spot ausbildet, der eine Temperaturerhöhung von 10 bis 30°C, vorzugsweise nicht mehr als 20°C, bildet.

Demgemäß eignen sich als Regeneriergase Sauerstoff-haltige Regeneriergase, wie z.B. Luft sowie Gase, die im wesentlichen frei von Sauerstoff, Sauerstoff-liefernden Verbindungen und anderen oxidierenden Bestandteilen sind. Sofern das Regenerierungsgas Sauerstoff enthält, so beträgt dessen Anteil am Regeneriergas vorzugsweise weniger als 20 Vol.-%, weiter bevorzugt 0,1 bis 10 Vol.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Vol.-% und noch weiter bevorzugt 0,1 bis 2 Vol.-% Sauerstoff. Vorzugsweise wird ein Gemisch aus Luft und entsprechenden Volumina Stickstoff eingesetzt.

10 Der oben verwendete Begriff „Sauerstoff-liefernde Substanzen“ umfaßt alle Substanzen, die in der Lage sind, unter den angegebenen Regenerierungsbedingungen Sauerstoff abzugeben oder kohlenstoffhaltige Rückstände zu entfernen. Insbesondere zu nennen sind:

15 Stickoxide der Formel N_xO_y , wobei x und y so gewählt werden, daß sich ein neutrales Stickoxid ergibt, N_2O , N_2O -haltiger Abgasstrom aus einer Adipinsäureanlage, NO , NO_2 , Ozon, CO , CO_2 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bei Verwendung von Kohlendioxid als Sauerstoff-liefernde Substanz wird die Regenerierung bei einer Temperatur im Bereich von 500 °C bis 800 °C durchgeführt.

20

Bezüglich der im Rahmen des vorliegenden Verfahrens regenerierten Zeolith-Katalysatoren existieren keine besonderen Beschränkungen.

25 Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen, die vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,9 nm sind. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson

und Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 4. Aufl., London 1996.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im
5 Silikatgitter an Stelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe,
insbesondere solche mit einer Kristallstruktur von MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu
Ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A
405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Ele-
10 mente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor
oder geringe Menge an Fluor enthalten. In den mit dem erfindungsgemäßen Verfah-
ren vorzugsweise regenerierten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths
teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein
Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan
und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und
15 Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium, und/oder Chrom und/oder Niob liegt
in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie
Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beispielsweise in der WO 98/55228, WO
20 98/03394, WO 98/03395, EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978 beschrieben,
deren diesbezüglicher Umfang vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden
Anmeldung einbezogen wird.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes
25 Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich
über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1}
identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder
kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-,
5 AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-,
10 MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten
15 Strukturen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

20 Als besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als weiter bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

25

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Titansilikalit der Struktur TS-1 ist.

Unter dem Begriff „Alken“, wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen.

- 5 Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen,
10 Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen,
15 Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure,
20 Maleinsäure, Vinylelessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen, und Buten
25 umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propen umgesetzt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, oder ein integriertes Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das Alken Propen ist.

Der Begriff „Hydroperoxid“ umfaßt alle Hydroperoxide einschließlich Wasserstoffperoxid, wobei bezüglich der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbaren Hydroperoxid-Lösungen sowie deren Herstellung auf den Stand der Technik Bezug genommen wird. Hierzu verweisen wir beispielhaft auf die DE
5 197 23 950.1 und den darin zitierten Stand der Technik.

Zur Herstellung des verwendeten Wasserstoffperoxides kann dabei beispielsweise auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses
10 Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung ge-
15 schlossen.

Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

20 Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

25 Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

Vor dem Einsatz von Wasserstoffperoxid im erfindungsgemäßen Verfahren ist es
30 möglich, beispielsweise eine kommerziell erhältliche Wasserstoffperoxid-Lösung von unerwünschten Ionen zu befreien. Dabei sind unter anderem Methoden denkbar,

wie sie beispielsweise in der WO 98/54086, in der DE-A 42 22 109 oder in der WO 92/06918 beschrieben sind. Ebenso kann mindestens ein Salz, das in der Wasserstoffperoxid-Lösung enthalten ist, durch eine Vorrichtung aus der Wasserstoffperoxid-Lösung mittels Ionenaustausch entfernt werden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Vorrichtung mindestens ein nicht-saures Ionenaustauscherbett mit einer Strömungsquerschnittsfläche F und einer Höhe H aufweist, wobei die Höhe H des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich $2,5 \cdot F^{1/2}$ und insbesondere kleiner oder gleich $1,5 \cdot F^{1/2}$ ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können prinzipiell alle nicht-sauren Ionenaustauscherbetten mit Kationenaustauscher und/oder Anionenaustauscher eingesetzt werden. Auch innerhalb eines Ionenaustauscherbettes können Kationen- und Anionenaustauscher als sogenannte Mischbetten verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nur ein Typ von nicht-sauerem Ionenaustauscher eingesetzt. Weiter bevorzugt ist der Einsatz eines basischen Ionenaustauschers, besonders bevorzugt der eines basischen Anionenaustauschers und weiter besonders bevorzugt der eines schwach basischen Anionenaustauschers.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das die folgenden Stufen (1) bis (4) umfaßt:

- (1) Waschen des Zeolith-Katalysators mit einem Lösungsmittel
- (2) Trocknen des gewaschenen Zeolith-Katalysators bei einer Temperatur von -50 bis 250 °C
- (3) Aufheizen des getrockneten Katalysators
- (4) Regenerieren des aufgeheizten Katalysators mittels eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung.

Weiter bevorzugt umfaßt dieses bevorzugte Regenerierungsverfahren die weiteren Stufen (5) und/oder (6):

- 5 (5) Abkühlen des gemäß Stufe (4) erhaltenen regenerierten Katalysators
- (6) Konditionieren des gemäß Stufe (4) oder gemäß Stufe (5) erhaltenen Katalysators.

10 Diese Stufen werden nunmehr nochmals einzeln detailliert beschrieben. Dabei ist zunächst zu beachten, daß es sich bei dem zu regenerierenden Zeolith-Katalysator in der Regel um einen Katalysator handelt, der bei einer Oxidation eines Alkens durch Umsetzung des Alkens mit einem Hydroperoxid, vorzugsweise einer Umsetzung, die kontinuierlich durchgeführt wurde, eingesetzt wird und infolge eines Aktivitätsabfalls nunmehr regeneriert werden muß. Dabei wird, wie oben bereits

15 angedeutet, die erfindungsgemäße Regenerierung vorzugsweise in dem oder den Reaktor(en) durchgeführt, in dem (denen) auch die Umsetzung des Alkens mit einem Hydroperoxids in Gegenwart des zu regenerierenden Katalysators durchgeführt wird.

20 In einer weiteren, ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird dabei der Reaktor im Verbund mit der Aufarbeitung des Wertprodukts sowie der erfindungsgemäßen Regenerierung betrieben, da diese Fahrweise einen geschlossenen Kreislauf an Lösungsmittel erlaubt.

25 (1) Waschen des Zeolith-Katalysators mit einem Lösungsmittel

Der erste Schritt dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen Regenerierung beinhaltet zunächst das Waschen des deaktivierten Katalysators mit einem Lösungsmittel. Dafür wird zunächst die Zufuhr der Einsatzstoffe von Hydroperoxid und organischer Verbindung unterbrochen. Als Lösungsmittel

können dabei alle Lösungsmittel eingesetzt werden, in denen sich das jeweilige Umsetzungsprodukt der Oxidation des Alkens gut löst. Vorzugsweise werden derartige Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, einem Alkohol, vorzugsweise Methanol, einem Aldehyd, einer Säure, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff, einem halogeniertem Kohlenwasserstoff, verwendet. Bezüglich Details zu derartigen Lösungsmitteln wird Bezug genommen auf die WO 98/55228, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Bevorzugt werden Lösungsmittel, die schon bei der Umsetzung, also z.B. der Epoxidierung von Olefin unter Verwendung des zu regenerierenden Katalysators als Lösungsmittel fungieren, eingesetzt. Als solches sind beispielhaft für die Epoxidierung von Olefinen zu nennen: Wasser, Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Allylalkohol oder Ethylenglycol, oder Ketone, wie z.B. Aceton, 2-Butanon, 2-Methyl-3-butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Methyl-4-pentanon oder Cyclohexanon.

Sofern als Lösungsmittel für das Waschen das bereits in der Umsetzung verwendete Lösungsmittel eingesetzt wird, wird dessen Zufuhr weitergeführt und der Katalysator bei einer Temperatur von im allgemeinen 40 bis 200 °C, ggf. mit ansteigender Temperatur und unter Druck mit dem Lösungsmittel gewaschen. Dabei wird das Waschen vorzugsweise solange fortgesetzt, bis der Gehalt an Umsetzungsprodukt im Austrag unter 1% des Anfangswertes sinkt. Sofern ein anderes Lösungsmittel verwendet werden soll, wird nach der Reaktion die Zufuhr von Hydroperoxid, dem Umsetzungsprodukt und dem Lösungsmittel der Reaktion unterbrochen und die Zufuhr des Lösungsmittels zum Waschen gestartet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung desselben Lösungsmittels für die Reaktion und für das Waschen des Katalysators.

Bezüglich der Dauer des Waschvorgangs gibt es keinerlei Beschränkungen, wobei längere Waschzeiten und damit eine möglichst weitgehende Entfernung des Umsetzungsprodukts bzw. der organischen Beläge von Vorteil ist.

5 (2) Trocknen des gewaschenen Zeolith-Katalysators bei einer Temperatur von – 50 bis 250 °C

10 Nach dem Waschen des Katalysators wird das verwendete Lösungsmittel aus dem Reaktor abgelassen bzw. abgepumpt. Der poröse Katalysator enthält dann noch erhebliche Mengen an anhaftendem Lösungsmittel, das durch Trocknen mit einem Gasstrom bei Temperaturen von –50 bis 250 °C, wobei die verwendete Temperatur in der Nähe des Siedepunktes des Lösungsmittels bei dem jeweils gewünschten Druck liegt, zum überwiegenden Teil entfernt wird. Dabei liegen die Temperaturen typischerweise im Bereich von $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ober- oder unterhalb des Siedepunktes.

15

Zum Trocknen wird im allgemeinen ein Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Argon, CO_2 , Wasserstoff, Synthesegas, Methan, Ethan oder Erdgas verwendet. Vorzugsweise wird Stickstoff eingesetzt. Das mit Lösungsmittel beladene Gas wird dann entweder entsorgt, beispielsweise durch Verbrennung mit einer Fackel, oder an einer geeigneten Stelle, beispielsweise bei der Aufarbeitung des Umsetzungsprodukts aus dem Verfahren zur Oxidation eines Alkans, eingespeist und das darin enthaltene Lösungsmittel zurückgewonnen.

20

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Waschen unter Druck bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels durchgeführt und nach Ablassen des Lösungsmittels der Druck soweit abgesenkt, daß bereits vor oder während der Zufuhr von Gas für die Trocknung durch die Latentwärme des Reaktors schon ein Teil des Lösungsmittels verdampft.

Für die Zufuhr von Wärme innerhalb dieses Schritts kann sowohl ein Gas als auch eine Flüssigkeit, zum Beispiel innerhalb des Mantels eines Rohrreaktors, eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung von einer Flüssigkeit für den Temperaturbereich unter 150 °C und von einem Gas für den Temperaturbereich oberhalb 150 °C.

(3) Aufheizen des getrockneten Katalysators

Nach dem Trocknen wird der zu regenerierende Katalysator aufgeheizt. Dieses Aufheizen kann nach allen dem Fachmann geläufigen Methoden durchgeführt werden, wobei die Aufheizung vorzugsweise in Gegenwart eines Inertgasstroms, wie z.B. Stickstoff, Argon, Methan, Ethan oder Erdgas, durchgeführt wird.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens befindet sich der Katalysator in den Rohren eines Rohrbündelreaktors. In derartigen Reaktoren wird die Wärme durch den Mantelraum in das System eingetragen. Dabei muß die Heizrate so gewählt werden, daß im Reaktor keine unzulässig hohen mechanischen Spannungen entstehen. Typische Heizraten betragen 0,01 °C/min bis 0,2 °C/min.

(4) Regenerieren des aufgeheizten Katalysators mittels eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung

Anschließend wird die Regenerierung des Katalysators, wie im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ausführlich beschrieben, durchgeführt.

(5) Abkühlen des gemäß Stufe (4) erhaltenen regenerierten Katalysators

Nach Beendigung der Regenerierung gemäß Schritt (4) kann der regenerierte Katalysator, vorzugsweise der gesamte Reaktor mit dem sich darin befindlichen regenerierten Katalysator, auf eine Temperatur von vorzugsweise unterhalb 200 °C abgekühlt werden.

5

(6) Konditionieren des gemäß Stufe (4) oder Stufe (5) erhaltenen Katalysators

Nach der erfindungsgemäßen Regenerierung bzw. dem Abkühlen kann der Katalysator noch konditioniert werden, um die Sorptionswärme des Lösungsmittels bzw. der Edukte vor dem erneuten Einsatz des Katalysators kontrolliert abzuführen. Dazu werden dem am Katalysator vorbeiströmenden Inertgas geringe Mengen eines Lösungsmittels, vorzugsweise des gleichen Lösungsmittels, welches für die Reaktion oder für die Wäsche des Katalysators eingesetzt worden ist, insbesondere ein Alkohol, wie z.B. Methanol, zugemischt und der Lösungsmitteldampf-haltige Inertgasstrom durch das Katalysatorbett geleitet. Der Lösungsmittelgehalt und der Volumenstrom des Konditioniergases werden so gewählt, daß vom Katalysator keine unzulässige Spitztemperatur auftritt. Bevorzugt soll die Temperaturerhöhung nicht mehr als 100 °C über der mittleren Temperatur des Wärmeüberträgers, z.B. im Mantelraum eines Rohrreaktors, liegen.

20

Nach dem Abklingen der Wärmefreisetzung wird die Zufuhr an Konditioniergas mit Lösungsmittel unterbrochen und der Reaktor, vorzugsweise der Festbettreaktor, flüssig gefüllt und wieder in Betrieb genommen.

25 Bei den optionalen Stufen (5) und (6) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es wichtig, daß sowohl das Abkühlen nicht zu schnell durchgeführt wird, als auch daß die Konditionierung nicht zu schnell durchgeführt wird, da beide Vorgänge die Schüttung des Katalysators im Reaktor negativ beeinflussen können. Darüber hinaus sollte auch ein zu rascher Temperaturanstieg innerhalb des Katalysators bei
30 der Konditionierung aus den gleichen Gründen vermieden werden.

Vorzugsweise wird der regenerierte Katalysator, wie oben dargelegt, wieder zur Umsetzung des Alkens mit dem Hydroperoxid eingesetzt. Insbesondere läßt sich die erfindungsgemäße Regenerierung bzw. das integrierte Verfahren zur Oxidation eines Alkens für die Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid mittels Wasserstoffperoxid, weiter bevorzugt in methanolischer Lösung, anwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist insbesondere folgende Vorteile auf:

- 10 • Durch die schonende Reaktionsführung gelingt es, Zeolith-Katalysatoren derart zu regenerieren, daß die Aktivität nach Regenerierung weitgehend erhalten bleibt;
 - das erfindungsgemäße Regenerierverfahren kann, bei Verwendung eines Festbettkatalysators, ohne Ausbau des Katalysators im Reaktor selbst durchgeführt werden;
 - 15 • die im Rahmen des erfindungsgemäßen Regenerierverfahrens eingesetzten Lösungsmittel können identisch mit den Lösungsmitteln während der Umsetzung sein und insgesamt vollständig im Kreis geführt werden.
- 20 Die Erfindung soll nunmehr noch anhand einiger erfindungsgemäßer Beispiele näher erläutert werden.

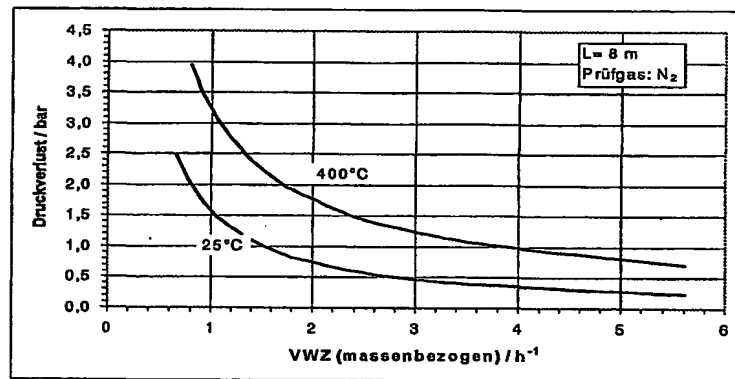
Beispiele

Beispiel 1

- 25 In einem nach oben offenen Rohr mit einer Länge von 1,25 m und elektrischer Begleitbeheizung wurde ein TS-1 Katalysator (in Form von 1,5 mm Strängen) bis zu einer Betthöhe von 8 m eingefüllt (insgesamt 4480 g Katalysator). Mittels eines kalibrierten Massendurchflußmessers wurden bei Raumtemperatur und bei

- 400 °C verschiedene Massendurchflüsse an Stickstoff durch einen Reaktor geleitet und der entsprechende Druckverlust über die Betthöhe gemessen. Die Ergebnisse sind in der unteren Abbildung als Druckverlust vs. massenbezogene Verweilzeit dargestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß für massenbezogene Verweilzeiten unter 2 Stunden der Druckverlust rasch zunimmt, insbesondere bei den höheren Temperaturen, die in der Regel für eine Regenerierung notwendig sind.

10

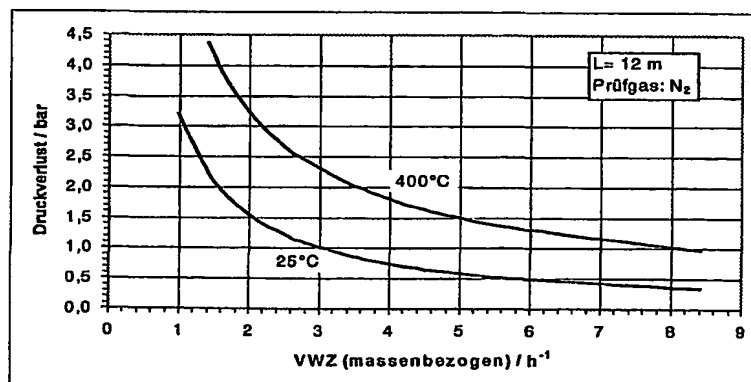


15

Beispiel 2

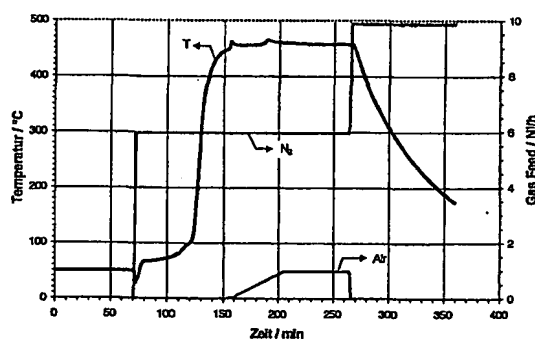
- Das vorhergehende Beispiel wurde mit einer Betthöhe von 12 m wiederholt. Insgesamt enthielt der Reaktor dann 6720 g Katalysator. Die Ergebnisse sind in der unteren Abbildung als Druckverlust vs. massenbezogene Verweilzeit dargestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß für massenbezogene Verweilzeiten unter 2 Stunden der Druckverlust rasch zunimmt und wie erwartet sogar stärker als in Beispiel 1.

25



Beispiel 3

In einem elektrisch beheizten Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 200 mm wurden 40 g eines verbrauchten TS-1-Katalysators (ausgebaut nach ca. 600 h Betriebszeit) in Form von Strängen mit 1,5 mm Durchmesser eingefüllt. Dieser ausgebaute Katalysator enthielt nach Trocknung bei 50°C im Stickstoffstrom 1,0 Gew.-% Kohlenstoff. Zur Kontrolle der Innentemperatur war in der Mitte der Katalysatorschüttung ein Thermoelement angebracht. Durch diese Schüttung wurden 6 NI/h Stickstoff durchgeleitet. Die Heizung wurde dann eingeschaltet und die Temperatur innerhalb von 84 min auf 450°C gesteigert. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde langsam Luft zudosiert (von 0 auf maximal 1 NI/h innerhalb von 50 min). Anschließend wurde mit 6 NI/h Stickstoff und 1 NI/h Luft noch 1 Stunde bei 450°C regeneriert. Die massenbezogene Verweilzeit des Regeneriergases, definiert wie in der Beschreibung angegeben, betrug 5,3 vor und 4,6 Stunden nach dem Anschalten des Luftstroms. Anschließend wurde die Heizung abgestellt und um die Abkühlung zu beschleunigen der Stickstoffstrom auf 10 NI/h erhöht. Der Temperaturverlauf und die eingesetzten Mengen an Stickstoff und Luft sind aus der folgenden Abbildung zu entnehmen.



Die maximale beobachtete Temperaturspitze betrug 10°C (bei 157 und 191 min). Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator ausgebaut und analysiert. Der Kohlenstoffgehalt betrug <0,1 Gew.-%. Der regenerierte Katalysator zeigte die gleiche Aktivität und Selektivität in der Propenepoxidation mit Wasserstoffperoxid in Methanol wie der frische Katalysator.

Beispiel 4

In einem elektrisch beheizten Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm und einer Länge von 2100 mm wurden 800 g eines verbrauchten TS-1-Katalysators (ausgebaut nach ca. 1000 h Betriebszeit) in Form von Strängen mit 1,5 mm Durchmesser eingefüllt. Dieser ausgebaute Katalysator enthielt nach Trocknung bei 50°C im Stickstoffstrom 1,2 Gew.-% Kohlenstoff. Zur Kontrolle der Innentemperatur war das Rohr in Abständen von ca. 200 mm mit Thermoelementen bestückt. Durch diese Schüttung wurde ein gasförmiger Strom zusammengesetzt aus 100 NI/h Stickstoff und 30 NI/h Luft (entspricht 130 NI/h mit 4,6 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff) durchgeleitet. Die massenbezogene Verweilzeit des Regeneriergases, definiert wie in der Beschreibung angegeben, betrug 4,9 Stunden. Der Druckverlust über die Schüttung betrug ca. 20 mbar. Die Heizung wurde anschließend eingeschaltet und die Temperatur innerhalb 2 Stunden auf 400°C gesteigert. Dabei stieg der Druckverlust über die Schüttung auf etwa 40 mbar an. Anschließend wurde die Temperatur noch 8 Stunden bei 400°C gehalten. Die maximale beobachtete Temperatur innerhalb der Schüttung (Hot-spot) lag bei lediglich 425°C. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator ausgebaut und analysiert. Der Kohlenstoffgehalt betrug <0,1 Gew.-%. Der regenerierte Katalysator zeigte die gleiche Aktivität und Selektivität in der Propenepoxidation mit Wasserstoffperoxid in Methanol wie ein frischer Katalysator.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines Zeolith-Katalysators, das eine thermische Behandlung des Katalysators in Gegenwart eines Gasstroms bei Temperaturen oberhalb von 120°C umfaßt, wobei während der thermischen Behandlung die massenbezogene Verweilzeit des Gasstroms über dem Katalysator mehr als 2 Stunden beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die massenbezogene Verweilzeit 4 bis 6 Stunden beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Zeolith-Katalysator eine Tiansilikalit der Struktur TS-1 ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Regenerierung in einem Festbettreaktor durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Festbettreaktor ein Rohr- oder Rohrbündelreaktor ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Regeneriergas 0,1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das die folgenden Stufen umfaßt:
 - (1) Waschen des Zeolith-Katalysators mit einem Lösungsmittel
 - (2) Trocknen des gewaschenen Zeolith-Katalysators bei einer Temperatur von -50 bis 250 °C
 - (3) Aufheizen des getrockneten Katalysators
 - (4) Regenerieren des aufgeheizten Katalysators mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verfahren nach Anspruch 7, das weiterhin mindestens eine der folgenden Stufen (5) und (6) umfaßt, die nach der Stufe (4) durchgeführt werden:
 - 5 (5) Abkühlen des gemäß Stufe (4) erhaltenen regenerierten Katalysators
 - (6) Konditionieren des gemäß Stufe (4) oder gemäß Stufe (5) erhaltenen Katalysators.
9. Integriertes Verfahren zur Oxidation eines Alkens, das umfasst
10 Umsetzung des Alkens mit einem Hydroperoxid in Gegenwart eines Zeolith-Katalysators und anschließende Regenerierung des Katalysators mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der regenerierte Katalysator wieder zur
15 Umsetzung des Alkens mit dem Hydroperoxid eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei das Alken Propen ist und das Hydroperoxid Wasserstoffperoxid ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 01/10490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J29/40 B01J29/89 B01J29/90 B01J38/02 B01J38/14
B01J38/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 98 18556 A (CATINAT JEAN PIERRE ; SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)) 7 May 1998 (1998-05-07) cited in the application claim 1; examples page 1, line 21 - page 2, line 6 page 3, line 32 - page 4, line 4 --- | 1-11 |
| X | EP 0 743 094 A (ARCO CHEM TECH) 20 November 1996 (1996-11-20) page 3, line 22 - line 40; claim 1; examples --- | 1-11 |
| A | WO 98 55228 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); WALCH ANDREAS (DE); HARDER WO) 10 December 1998 (1998-12-10) cited in the application claim 1; examples 3,4 --- | 1-11 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2002

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schoofs, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 01/10490

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 98 18555 A (GILBEAU PATRICK ; SOLVAY (BE)) 7 May 1998 (1998-05-07) cited in the application claim 1; examples 1-3 --- | 7,8 |
| A | US 6 031 116 A (HARTWELL GEORGE E ET AL) 29 February 2000 (2000-02-29) column 12, line 50 -column 13, line 12; examples 5,6 --- | 1-3 |
| A | EP 0 790 075 A (ARCO CHEM TECH) 20 August 1997 (1997-08-20) column 3, line 26 -column 4, line 55; claim 1; examples ----- | 1-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 01/10490

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| WO 9818556 | A | 07-05-1998 | BE 1010716 A3 AU 4782197 A BR 9712560 A WO 9818556 A1 EP 0934116 A1 JP 2001502961 T US 6169050 B1 | 01-12-1998 22-05-1998 19-10-1999 07-05-1998 11-08-1999 06-03-2001 02-01-2001 |
| EP 0743094 | A | 20-11-1996 | US 5753576 A AT 194300 T CA 2176407 A1 DE 69609123 D1 DE 69609123 T2 EP 0743094 A1 ES 2147898 T3 JP 8309200 A | 19-05-1998 15-07-2000 19-11-1996 10-08-2000 01-03-2001 20-11-1996 01-10-2000 26-11-1996 |
| WO 9855228 | A | 10-12-1998 | DE 19723949 A1 AU 8214098 A CN 1266380 T WO 9855228 A1 EP 0996501 A1 | 10-12-1998 21-12-1998 13-09-2000 10-12-1998 03-05-2000 |
| WO 9818555 | A | 07-05-1998 | BE 1010717 A3 AU 4867597 A BR 9712565 A WO 9818555 A1 EP 0958049 A1 US 6063941 A | 01-12-1998 22-05-1998 19-10-1999 07-05-1998 24-11-1999 16-05-2000 |
| US 6031116 | A | 29-02-2000 | US 6309998 B1 AU 711847 B2 AU 3511597 A AU 736456 B2 AU 5905898 A BR 9710122 A BR 9714951 A CN 1268072 A DE 69704869 D1 DE 69704869 T2 EP 0918762 A1 EP 1024895 A1 JP 2000514428 T WO 9900188 A1 US 6323351 B1 AU 711962 B2 AU 3586997 A AU 712698 B2 AU 3646497 A BR 9710124 A BR 9710995 A CN 1226241 A DE 69708880 D1 EP 0915861 A1 EP 0917532 A1 ES 2156391 T3 JP 2001505184 T JP 2000514429 T | 30-10-2001 21-10-1999 21-01-1998 26-07-2001 19-01-1999 10-08-1999 17-10-2000 27-09-2000 21-06-2001 30-08-2001 02-06-1999 09-08-2000 31-10-2000 07-01-1999 27-11-2001 28-10-1999 21-01-1998 11-11-1999 21-01-1998 10-08-1999 14-03-2000 18-08-1999 17-01-2002 19-05-1999 26-05-1999 16-06-2001 17-04-2001 31-10-2000 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 01/10490

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| US 6031116 | A | | WO | 9800413 A1 | 08-01-1998 |
| | | | WO | 9800414 A1 | 08-01-1998 |
| | | | WO | 9800415 A1 | 08-01-1998 |
| | | | US | 5965754 A | 12-10-1999 |
| ----- | | | | | |
| EP 0790075 | A | 20-08-1997 | US | 5741749 A | 21-04-1998 |
| | | | AT | 210501 T | 15-12-2001 |
| | | | DE | 69708947 D1 | 24-01-2002 |
| | | | EP | 0790075 A1 | 20-08-1997 |
| ----- | | | | | |

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
EP 01/10490

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J29/40 B01J29/89 B01J29/90 B01J38/02 B01J38/14
B01J38/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 98 18556 A (CATINAT JEAN PIERRE ; SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)) 7. Mai 1998 (1998-05-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele Seite 1, Zeile 21 -Seite 2, Zeile 6 Seite 3, Zeile 32 -Seite 4, Zeile 4 --- | 1-11 |
| X | EP 0 743 094 A (ARCO CHEM TECH) 20. November 1996 (1996-11-20) Seite 3, Zeile 22 - Zeile 40; Anspruch 1; Beispiele --- | 1-11 |
| A | WO 98 55228 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); WALCH ANDREAS (DE); HARDER WO) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 3,4 --- | 1-11 |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27.12.02

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schoofs, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
EP 01/10490

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 98 18555 A (GILBEAU PATRICK ; SOLVAY (BE)) 7. Mai 1998 (1998-05-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3 --- | 7,8 |
| A | US 6 031 116 A (HARTWELL GEORGE E ET AL) 29. Februar 2000 (2000-02-29) Spalte 12, Zeile 50 -Spalte 13, Zeile 12; Beispiele 5,6 --- | 1-3 |
| A | EP 0 790 075 A (ARCO CHEM TECH) 20. August 1997 (1997-08-20) Spalte 3, Zeile 26 -Spalte 4, Zeile 55; Anspruch 1; Beispiele ----- | 1-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 01/10490

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 9818556 A | 07-05-1998 | BE 1010716 A3 AU 4782197 A BR 9712560 A WO 9818556 A1 EP 0934116 A1 JP 2001502961 T US 6169050 B1 | 01-12-1998 22-05-1998 19-10-1999 07-05-1998 11-08-1999 06-03-2001 02-01-2001 |
| EP 0743094 A | 20-11-1996 | US 5753576 A AT 194300 T CA 2176407 A1 DE 69609123 D1 DE 69609123 T2 EP 0743094 A1 ES 2147898 T3 JP 8309200 A | 19-05-1998 15-07-2000 19-11-1996 10-08-2000 01-03-2001 20-11-1996 01-10-2000 26-11-1996 |
| WO 9855228 A | 10-12-1998 | DE 19723949 A1 AU 8214098 A CN 1266380 T WO 9855228 A1 EP 0996501 A1 | 10-12-1998 21-12-1998 13-09-2000 10-12-1998 03-05-2000 |
| WO 9818555 A | 07-05-1998 | BE 1010717 A3 AU 4867597 A BR 9712565 A WO 9818555 A1 EP 0958049 A1 US 6063941 A | 01-12-1998 22-05-1998 19-10-1999 07-05-1998 24-11-1999 16-05-2000 |
| US 6031116 A | 29-02-2000 | US 6309998 B1 AU 711847 B2 AU 3511597 A AU 736456 B2 AU 5905898 A BR 9710122 A BR 9714951 A CN 1268072 A DE 69704869 D1 DE 69704869 T2 EP 0918762 A1 EP 1024895 A1 JP 2000514428 T WO 9900188 A1 US 6323351 B1 AU 711962 B2 AU 3586997 A AU 712698 B2 AU 3646497 A BR 9710124 A BR 9710995 A CN 1226241 A DE 69708880 D1 EP 0915861 A1 EP 0917532 A1 ES 2156391 T3 JP 2001505184 T JP 2000514429 T | 30-10-2001 21-10-1999 21-01-1998 26-07-2001 19-01-1999 10-08-1999 17-10-2000 27-09-2000 21-06-2001 30-08-2001 02-06-1999 09-08-2000 31-10-2000 07-01-1999 27-11-2001 28-10-1999 21-01-1998 11-11-1999 21-01-1998 10-08-1999 14-03-2000 18-08-1999 17-01-2002 19-05-1999 26-05-1999 16-06-2001 17-04-2001 31-10-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P 01/10490

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6031116 A | | WO 9800413 A1 | 08-01-1998 |
| | | WO 9800414 A1 | 08-01-1998 |
| | | WO 9800415 A1 | 08-01-1998 |
| | | US 5965754 A | 12-10-1999 |
| ----- | | | |
| EP 0790075 A | 20-08-1997 | US 5741749 A | 21-04-1998 |
| | | AT 210501 T | 15-12-2001 |
| | | DE 69708947 D1 | 24-01-2002 |
| | | EP 0790075 A1 | 20-08-1997 |
| ----- | | | |